PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C11D 17/00, 3/22, 11/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/40463**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1998 (17.09.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01203

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1998 (04.03.98)

(30) Prioritätsdaten:
197 10 254.9 13. März 1997 (13.03.97) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BLASEY, Gerhard [DE/DE]; Fürstenberger Strasse 21, D–40599 Düsseldorf (DE). JUNG, Dieter [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, D–40723 Hilden (DE). KRUSE, Hans–Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D–41352 Korschenbroich (DE). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D–40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: HOUSEHOLD DETERGENT OR CLEANING ACTION SHAPED BODIES

(54) Bezeichnung: WASCH– ODER REINIGUNGSAKTIVE FORMKÖRPER FÜR DEN GEBRAUCH IM HAUSHALT

(57) Abstract

The invention relates to shaped bodies with a detergent or cleaning action, specially tablets i.e. detergent tablets, dishwasher detergent tablets, salt cleaning tablets or water softening tablets, exhibiting a favorable decomposition rate required for use in household appliances if said shaped bodies contain a special form of traditional blasting agents which are widely used for pharmaceutical purposes, enabling enhanced porosity and capillarity of said shaped bodies and possessing a high water adsorbtion capacity. Said blasting agents are provided in the shaped bodies in granular or optionally co–granulated form. The blasting agent granulates contain at least 20 wt.% blasting agents and the particle size distribution (sieve analysis) is configured in such a way that dust content is no more than 1 % and a total of less than 10 wt.% blasting agent granulates are smaller than 0.2 mm and at least 50 wt.% of the remaining shaped body constituents have a particle size ranging from 0.2 to 3 mm.

(57) Zusammenfassung

Wasch– oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspülmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten, weisen eine für den Gebrauch in Haushaltsmaschinen erforderliche gute Zerfallsgeschwindigkeit auf, wenn sie herkömmliche Sprengmittel, welche aus der Pharmazie bekannt und in der Lage sind, die Porosität bzw. Kapillarität der Formkörper zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, in einer speziellen Form enthalten. Dabei liegt das Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls in cogranulierter Form in dem Formkörper vor, wobei das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.–% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.–% an Staubanteilen vorliegen und insgesamt weniger als 10 Gew.–% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind und mindestens 50 Gew.–% der restlichen Bestandteile der Formkörper eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien
AM	Armenien
AT	Österreich
AU	Australien
AZ	Aserbaidschan
BA	Bosnien-Herzegowina
BB	Barbados
BE	Belgien
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarien
BJ	Benin
BR	Brasilien
BY	Belarus
CA	Kanada
CF	Zentralafrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CM	Kamerun
CN	China
CU	Kuba
CZ	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Gabun
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GH	Ghana
GN	Guinea
GR	Griechenland
HU	Ungarn
IE	Irland
IL	Israel
IS	Island
IT	Italien
JP	Japan
KE	Kenia
KG	Kirgisistan
KP	Demokratische Volksrepublik Korea
KR	Republik Korea
KZ	Kasachstan
LC	St. Lucia
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LR	Liberia
LS	Lesotho
LT	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Republik Moldau
MG	Madagaskar
MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien
ML	Mali
MN	Mongolei
MR	Mauretanien
MW	Malawi
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SG	Singapur
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Swasiland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TM	Turkmenistan
TR	Türkei
TT	Trinidad und Tobago
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Usbekistan
VN	Vietnam
YU	Jugoslawien
ZW	Zimbabwe

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper für den Gebrauch im Haushalt

Die Erfindung betrifft wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, in erster Linie Tabletten wie Waschmitteltabletten, Geschirrspülmitteltabletten, Fleckensalztabletten oder Wasserenthärtungstabletten für den Gebrauch im Haushalt, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper und ihrer Verwendung.

Wasch- oder reinigungsaktive Formkörper, insbesondere Tabletten, besitzen gegenüber pulverförmigen Mitteln eine Reihe von Vorteilen, wie eine vorteilhafte Handhabung, eine einfache Dosierung sowie geringer Bedarf an Verpackungsvolumina. Probleme ergeben sich jedoch dadurch, daß zur Erreichung einer hinreichenden Form- und Bruchbeständigkeit beim Verpressen der pulverförmigen Bestandteile verhältnismäßig hohe Preßdrucke angewendet werden müssen. Aufgrund der starken Verdichtung weisen derartige Tabletten vielfach unzureichende Zerfalls- und Löseeigenschaften bei ihrer Anwendung auf, wodurch die Aktivsubstanzen im Wasch- bzw. Reinigungsgang zu langsam freigesetzt werden und die Gefahr der Rückstandsbildung insbesondere auf Textilien nach dem Waschgang entsteht.

Das Problem des langsamen Zerfalls von Tabletten ist seit langem, insbesondere aus der pharmazeutischen Industrie bekannt. Hier wurde das Problem durch die Zugabe bestimmter Zerfallhilfsmittel, sogenannter Tablettensprengmittel, behoben oder doch zumindest vermindert. Unter Tablettensprengmitteln werden gemäß *Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440)* und *Voigt „Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987)* Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Sie werden dabei je nach Wirkungsmechanismus in Substanzklassen eingeteilt, welche die Porosität bzw. Kapillarität („Dochteffekt") der Komprimate erhöhen und ein großes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzen, oder um Gas entwickelnde Substanzen für Brausetabletten oder um Hydrophilierungsmittel, die für die Benetzung der Komprimatpartikel in Wasser sorgen. Zur ersten Klasse gehören die als klassische Sprengmittel bekannten Substanzen wie Stärke, Cellulose und Cellulose-Derivate, Alginate, Dextrane, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone und viele andere; zu der mittleren Klasse werden Systeme aus schwachen Säuren und carbonathaltigen Mitteln, insbesondere Citronensäure und Weinsäure in Kombination mit Hydrogencarbonat oder Carbo-

nat, verstanden, während als Beispiele für die letztere Klasse Polyethylenglykolsorbitanfettsäureester genannt werden können.

So wird in der deutschen Patentanmeldung 938 566 vorgeschlagen, Acetylsalicylsäure vor dem Verpressen zunächst in Granulatform zu überführen, schonend, aber vollständig zu trocknen und anschließend mit hochdisperser Kieselsäure zu überziehen. Anschließend können die mit hochdisperser Kieselsäure abgepuderten Acetylsalicylsäuregranulate mit weiteren Tabletteninhaltsstoffen, welche in pulverförmiger oder granularer Form vorliegen können, vermischt und zu Tabletten verpreßt werden. Die Trennschicht von hochdisperser Kieselsäure wirkt nicht nur als Isolierschicht und Schutz vor ungewollten Reaktionen, sondern trägt auch zum schnellen Zerfall der Tabletten selbst nach längerer Lagerzeit bei.

Die deutsche Patentanmeldung 12 28 029 beschreibt die Herstellung von Tabletten, wobei Pulvergemische ohne vorherige Granulation zunächst mit Cellulosepulver und gegebenenfalls hochdisperser Kieselsäure vermischt, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vermahlen und anschließend verpreßt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung 41 21 127 wiederum geht hervor, daß ein besonders guter Hilfsstoff bei der Herstellung von Arzneimitteltabletten Cellulosepartikel aufweist, auf deren Oberfläche ein Kaschiermittel fixiert ist. Der Hilfsstoff wird in möglichst feinteiliger Form eingesetzt; wobei mittlere Partikelgrößen von unterhalb 200 µm als besonders vorteilhaft dargestellt werden. Die Herstellung dieser feinteiligen Hilfsstoffe, die in der Arzneimittelherstellung zu Tabletten mit sowohl höherer Bruchfestigkeit als auch mit einer höheren Zerfallsgeschwindigkeit führen, erfolgt insbesondere durch einen Mahlvorgang in der Kugelmühle.

Üblicherweise werden somit die klassischen Tablettensprengmittel der ersten genannten Substanzklasse in sehr feinteiliger Form entweder vor dem Verpressen mit den sonstigen Tabletteninhaltsstoffen, die feinteilig oder granular vorliegen können, vermischt oder die sonstigen Tabletteninhaltsstoffe werden mit dem Tablettensprengmittel überzogen bzw. abgepudert.

Auf dem Gebiet der Wasch- oder Reinigungsmittel können gemäß der Lehre des europäischen Patents EP-B-0 523 099 auch die Sprengmittel eingesetzt werden, die von der Arzneimittelherstellung her bekannt sind. Als Sprengmittel genannt werden quellfähige Schichtsilikate wie Bentonite, Naturstoffe und Naturstoff-Derivate auf Stärke- und Cellulose-Basis,

Alginate und dergleichen, Kartoffelstärke, Methylcellulose und/oder Hydroxypropyl-cellulose. Diese Sprengmittel können mit den zu verpressenden Granulaten vermischt, aber bereits auch in die zu verpressenden Granulate eingearbeitet werden.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/06156 gibt ebenfalls an, daß der Einbau von Sprengmitteln in Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten von Vorteil sein kann. Wiederum werden hier als typische Sprengmittel mikrokristalline Cellulose, Zucker wie Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite und Smektite genannt. Auch zur Gasbildung beitragende Substanzen wie Citronensäure, Bisulfat, Bicarbonat, Carbonat und Percarbonat werden als mögliche Zerfallhilfsmittel aufgeführt.

In den beiden letztgenannten Dokumenten des Standes der Technik werden zwar keine expliziten Angaben darüber gemacht, welche genaue Teilchengrößenverteilung die einsetzbaren Sprengmittel aufweisen sollen; Angaben bezüglich der Mikrokristallinität der Cellulose und der Feinteiligkeit der Schichtsilikate weisen den Fachmann aber vor allem im Zusammenhang mit der aus der Herstellung von Arzneimitteltabletten bekannten Literatur darauf hin, daß herkömmliche Sprengmittel in feinteiliger Form eingesetzt werden sollen. Dies stimmt damit überein, daß bis heute keine gröberen, beispielsweise durch Granulation feinteiliger Pulver gewonnenen Produkte, die ausdrücklich als Sprengmittel für Tabletten angeboten werden, im Handel erhältlich sind.

In den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 466 485, EP-A-0 522 766, EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 wird die Herstellung von reinigungsaktiven Tabletten beschrieben, wobei kompaktiertes, partikuläres Material mit einer Partikelgröße zwischen 180 und 2000 µm eingesetzt wird. Die resultierenden Tabletten können sowohl eine homogene wie auch eine heterogene Struktur aufweisen. Gemäß EP-A-0 522 766 werden zumindest die Teilchen, welche Tenside und Builder enthalten, mit einer Lösung oder Dispersion eines Binders/Zerfallhilfsmittels, insbesondere Polyethylenglykol, umhüllt. Andere Binder/Zerfallhilfsmittel sind wiederum die bereits mehrfach beschriebenen und bekannten Sprengmittel, beispielsweise Stärken und Stärkederivate, im Handel erhältliche Cellulose-Derivate wie quervernetzte und modifizierte Cellulose, mikrokristalline Cellulosefasern, quervernetzte Polyvinylpyrrolidone, Schichtsilikate etc. Auch schwache Säuren wie Citronensäure oder Weinsäure, welche in Zusammenhang mit carbonathaltigen Quellen bei der Kontaktierung mit Wasser zu Sprudeleffekten führen und nach der Definition nach Römpp zu der zweiten Klasse der Sprengmittel zählen, können als Coatingmaterial eingesetzt werden.

Auch in diesen Fällen werden keine expliziten Angaben zu der Teilchengrößenverteilung der Sprengmittel gemacht. Allerdings wird das Sprengmittel jeweils auf die Oberfläche von granularen Partikeln aufgebracht. Dies geschieht entweder wie angegeben in flüssiger bis disperser Form oder in fester Form. Der Fachmann weiß hierbei, daß zum Überziehen von Partikeln mit festen Teilchen, das sogenannte „Abpudern", möglichst feinteilige, nämlich puderartige Feststoffe, welche üblicherweise auch relativ hohe Mengen an Staubanteilen aufweisen, einzusetzen sind.

Gemäß der EP-A-0 711 827 führt der Einsatz von Partikeln, welche zum überwiegenden Teil aus Citrat bestehen, das eine bestimmte Löslichkeit in Wasser aufweist, in zweiter Linie auch zu einem beschleunigten Zerfall der Tabletten. Es wird vermutet, daß durch die Auflösung des Citrats die Ionenstärke während einer Übergangszeit lokal erhöht wird, wodurch die Gelierung von Tensiden zurückgedrängt und als Folge davon der Zerfall der Tablette nicht behindert wird. Citrat stellt somit gemäß dieser Patentanmeldung kein klassisches Sprengmittel dar, sondern dient als Antigeliermittel.

Die genannten Lösungsvorschläge führen bei der Tablettenherstellung von Arzneimitteln zum gewünschten Erfolg. Im Wasch- und Reinigungsmittelbereich tragen sie zwar zu einer Verbesserung der Zerfallseigenschaften von wasch- oder reinigungsaktiven Tabletten bei; jedoch ist die erreichte Verbesserung in vielen Fällen nicht ausreichend. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Anteil an klebrigen organischen Substanzen in den Tabletten, beispielsweise an anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, steigt. Dies ist einer der Gründe dafür, daß bis heute keine Waschmitteltabletten im Markt erhältlich sind, die den hohen Anforderungen des Verbrauchers genügen. Aber auch im Geschirrspülmittelbereich und im Bereich der Waschmitteladditive weisen Tabletten bei häufig genügender Bruchfestigkeit nicht die genügend hohe Zerfallsgeschwindigkeit auf. Dabei kann auch im Geschirrspülmittelbereich die Beschleunigung der Zerfalls- und der Auflösegeschwindigkeit von Vorteil sein, insbesondere für Phasen, die Wirkstoffe enthalten, die am Beginn des Reinigungsprozesses bzw. bei tieferen Temperaturen wirken sollen.

Dementsprechend bestand die Aufgabe der Erfindung darin, wasch- oder reinigungsaktive Formkörper bereitzustellen, welche ein Sprengmittel beinhalten, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität der Tabletten zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, und welche die obengenannten Nachteile nicht aufweisen. Ebenso sollte ein Verfahren zur Herstellung dieser verbesserten wasch- oder reinigungsaktiven Formkörper bereitgestellt werden.

Es wurde nun gefunden, daß die klassischen, schon aus der Herstellung der Arzneimitteltabletten bekannten Sprengmittel zu schnell zerfallenden wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern führen, wenn man diese Sprengmittel nicht in herkömmlicher Weise anwendet.

Gegenstand der Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, wobei dieses Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls in cogranulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder - falls mehrere Sprengmittel eingesetzt werden - die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise zu 25 bis 100 Gew.-%, enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise darunter, an Staubanteilen vorliegen und insgesamt (einschließlich der eventuell vorhandenen Staubanteile) weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind. Vorteilhafterweise weisen dabei mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Sprengmitteln in granularer oder in cogranulierter Form bzw. unter Sprengmittelgranulaten alle diejenigen Sprengmittel verstanden, die per se in feinteiliger Pulverform vorliegen und durch einen Sprühtrocknungs-, Granulier-, Agglomerier-, Kompaktier-, Pelletier- oder Extrusionsprozeß in eine grobkörnigere Form überführt wurden.

Bereits eingangs wurde beschrieben, was unter wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern zu verstehen ist. Es handelt sich dabei in erster Linie um zylinderförmige Ausgestaltungen oder Tabletten, die als Waschmittel, Geschirrspülmittel, Bleichmittel (Fleckensalze), gegebenenfalls aber auch als Vorbehandlungsmittel, beispielsweise als Wasserenthärter oder Bleichmittel eingesetzt werden können. Der Begriff „Formkörper" ist aber nicht auf die Tablettenform beschränkt. Prinzipiell ist jede Raumform möglich, die den Ausgangsstoffen gegebenenfalls aufgrund eines äußeren Behältnisses aufgezwungen werden kann. Zylinderförmige Körper können dabei eine Höhe aufweisen, die kleiner oder größer oder gleich dem Durchmesser der Grundfläche ist. Denkbar ist jedoch auch eine eckige, beispielsweise eine rechteckige, insbesondere eine quadratische, aber auch eine rautenförmige bzw. trapezförmige Grundfläche des Formkörpers. Weitere Ausgestaltungen schließen dreieckige oder mehr als viereckige Grundflächen des Formkörpers ein.

Aufgrund der hervorragenden Zerfallseigenschaften der erfindungsgemäßen Formkörper ist es möglich, aber nicht zwingend erforderlich, die Formkörper mittels einer Dosiervorrichtung direkt in die wäßrige Flotte eines maschinellen Verfahrens zu geben; es ist vielmehr auch möglich, den oder die Formkörper in die Einspülrinne der handelsüblichen Haushaltsmaschinen, insbesondere der Waschgeräte, zu plazieren. Dementsprechend ist die Raumform der Formkörper in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in ihren Dimensionen der Einspülkammer handelsüblicher Haushaltsmaschinen angepaßt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem „Riegel" an den Sollbruchstellen, welche die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine bzw. die Einspülkammer der Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des „riegelförmigen" Mittels kann ebenfalls in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseitig miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden homogene oder heterogene Formkörper, insbesondere Tabletten bereitgestellt, wobei diese Tabletten vorzugsweise einen Durchmesser von 20 bis 60 mm, insbesondere von 40 +/- 10 mm aufweisen. Die Höhe dieser Tabletten beträgt vorzugsweise 10 bis 30 mm und insbesondere 15 bis 25 mm. Das Gewicht der einzelnen Formkörper, insbesondere der Tabletten, liegt dabei vorzugsweise bei 15 bis 60 g und insbesondere bei 25 bis 40 g pro Formkörper bzw. Tablette; die Stoffdichte der Formkörper bzw. Tabletten weist hingegen üblicherweise Werte oberhalb von 1 kg/dm^3. vorzugsweise von 1,1 bis 1,4 kg/dm^3 auf. Je nach Art der Anwendung, des Wasserhärtebereichs oder der Verschmutzung können 1 oder mehrere, beispielsweise 2 bis 4 Formkörper, insbesondere Tabletten, eingesetzt werden. Weitere erfindungsgemäße Formkörper können auch kleinere Durchmesser bzw. Abmessungen, beispielsweise um 10 mm, aufweisen.

Unter einem homogenen Formkörper werden derartige verstanden, in denen die Inhaltsstoffe des Formkörpers homogen verteilt sind. Unter heterogenen Formkörpern werden dementsprechend solche verstanden, die keine homogene Verteilung ihrer Inhaltsstoffe aufzuweisen haben. Heterogene Formkörper können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß die verschiedenen Inhaltsstoffe nicht zu einem einheitlichen Formkörper, sondern zu einem Formkörper verpreßt wird, der mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten aufweist. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Zerfalls- und Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Ei-

genschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller zerfallenden und schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer zerfallende Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente mit Vorlaufzeit wirken kann oder bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst oder zerfallen sind; es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegenden Schichten erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht eine Tablette aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während bei der stapelförmigen Tablette die beiden Deckschichten und bei der hüllenförmigen Tablette die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Ebenso ist es möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren und/oder Enzyme räumlich in einer Tablette / einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige Ausgestaltungen weisen den Vorteil auf, daß selbst in Fällen, bei denen der Waschmittel- oder Bleichmittel-Formkörper / die Waschmittel- oder Bleichmittel-Tablette im direkten Kontakt zu den Textilien in die Waschmaschine oder ins Handwaschbecken gegeben wird, keine Verfleckungen („spotting") durch Bleichmittel und dergleichen auf den Textilien zu befürchten wären.

Weitere Beispiele für heterogene Formkörper können beispielsweise den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 711 827, EP-A-0 711 828 und EP-A-0 716 144 entnommen werden.

Gemäß der obengenannten Definition können eine Reihe von Sprengmitteln einzeln oder in Kombination, in einem Sprengmittelgranulat oder in verschiedenen Sprengmittelgraunlaten vorliegend, eingesetzt werden. Falls verschiedene Sprengmittelgranulate eingesetzt werden sollten, so ist es bevorzugt, daß mehr als 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Sprengmittelgranulate, eine Zusammensetzung und Partikelgrößenverteilung der oben angegebenen Art aufweisen. Da aber gerade die gröber als herkömmlich eingesetzte

Art der Sprengmittel die Beschleunigung des Zerfalls des wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpers bewirkt, ist es besonders vorteilhaft und in hohem Maße wünschenswert, daß auch die Gesamtmenge der verschiedenen Sprengmittelgranulate die obengenannten Merkmale aufweisen.

Zu den bevorzugten Sprengmitteln, welche in granulare bzw. in cogranulierte Form zu überführen sind, zählen Stärke und Stärke-Derivate, Cellulose und Cellulosederivate, beispielsweise mikrokristalline Cellulose, CMC, MC, Alginsäure und deren Salze, Carboxylmethylamylopectin, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpolypyrrolidon. Die Sprengmittelgranulate können auf herkömmliche Art und Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Heißdampftrocknung wäßriger Zubereitungsformen oder durch Granulierung, Pelletierung, Extrusion oder Walzenkompaktierung hergestellt werden. Dabei kann es von Vorteil sein, den Sprengmitteln Zuschlagsstoffe, Granulierhilfsmittel, Träger oder Kaschiermittel der bekannten Art zuzusetzen (cogranulierte Form). Zuschlagsstoffe sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nicht-tensidische Wirksubstanzen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren. Besonders bevorzugt ist dabei ein Sprengmittelgranulat, welches als Zuschlagsstoff Tetraacetylethylendiamin (TAED) und/oder andere Bleichaktivatoren der gängigen Art enthält. Derartige Sprengmittelgranulate können vorteilhafterweise durch Cogranulation des Sprengmittels mit dem Zuschlagsstoff hergestellt werden. Durch eine derartige Cogranulation kann die Verteilung des Sprengmittels in dem Formkörper, insbesondere in der Tablette, vergrößert werden, was in bestimmten Fällen ebenfalls zu einer Verbesserung der Zerfallsgeschwindigkeit des Formkörpers führen kann.

Besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verwendung von cellulosehaltigen Sprengmitteln wie sie die ältere deutsche Patentanmeldung **P 197 09 991.2** beschreibt. Dieses Sprengmittel sind cellulosehaltige Materialien, die kompaktiert wurden, wobei bevorzugt kompaktierte Holzstoffe wie TMP (thermo mechanical pulp) oder CTMP (chemo thermo mechanical pulp) eingesetzt werden. Solche besonders bevorzugten Sprengmittel sind beispielsweise unter den Typenbezeichnungen Arbocel®-B und Arbocel®-BC (Buchencellulose), Arbocel®-BE (Buchen-Sulfit-Cellulose), Arbocel®-B-SCH (Baumwollcellulose), Arbocel®-FIC (Fichtencellulose) sowie weiteren Arbocel®-Typen (Arbocel®-TF-30-HG) von der Firma Rettenmaier erhältlich.

In einer Ausführungsform der Erfindung beträgt der Gehalt der Sprengmittelgranulate an den eigentlichen Sprengmitteln vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-%, wobei Ausgestaltungen mit mindestens 80 oder sogar 90 Gew.-% und darüber besonders vorteilhaft sein können. Auch Sprengmittelgranulate, welche nahezu vollständig aus den handelsüblichen Sprengmitteln hergestellt werden und welche die handelsüblichen Sprengmittel zwischen 97 und 100 Gew.-% enthalten, sind möglich.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, in der das Sprengmittel in cogranulierter Form, insbesondere in Kombination mit TAED, in den Sprengmittelgranulaten eingesetzt wird, beträgt der Gehalt an Sprengmittel in dem Granulat mehr als 20 Gew.-% und weniger als 70 Gew.-%, wobei die Restbestandteile vorteilhafterweise zu mindestens 70 Gew.-%, insbesondere zu 80 bis 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Restbestandteile in dem Sprengmittelgranulat, aus den Wirksubstanzen wie Bleichaktivator, insbesondere TAED, und/oder Bleichkatalysator bestehen.

Falls bei der Herstellung der Sprengmittelgranulate Feinanteile unterhalb 0,2 mm anfallen sollten, so ist es nicht nur bevorzugt, diese soweit abzutrennen, daß die Sprengmittelgranulate weitgehend frei von Staubanteilen sind, worunter im Rahmen dieser Erfindung Partikel mit Partikelgrößen von kleiner als 0,1 mm angesehen werden (siehe oben), sondern auch daß der Gehalt an Partikeln unter 0.2 mm insgesamt auf 0 bis 5 Gew.-% minimiert wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,3 mm und maximal 3 mm, insbesondere bis maximal 2 mm auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform beinhalten die erfindungsgemäßen Formkörper Sprengmittelgranulate in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, wobei Mengen bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß nicht nur die Sprengmittelgranulate, sondern auch die restlichen Bestandteile des Formkörpers überwiegend in einer partikulären Form der bereits angegebenen Art vorliegen. So ist es bevorzugt, daß mindestens 50 Gew.-% der restlichen Bestandteile und vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% eine Partikelgrößenverteilung zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen. Auch hier gilt insbesondere, daß die restlichen Bestandteile Partikel einer Größe von kleiner als 0,2 mm lediglich zu 0 bis 5 Gew.-% enthalten sollen, wobei es besonders vorteilhaft ist, wenn mindestens 90 Gew.-% der sonstigen Bestandteile Partikelgrößen zwischen 0,2 und 3,0 mm aufweisen.

Staubanteile sollen soweit wie möglich auch bei den restlichen Bestandteilen vermieden werden. Dies wird beispielsweise dadurch verwirklicht, daß die restlichen Bestandteile in granularer Form vorliegen und/oder in einem oder mehreren Compounds zusammengefaßt sind, welche auf herkömmliche Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung, Granulierung/Agglomerierung, Wirbelschichtgranulierung, Walzenkompaktierung, Pelletierung oder Extrusion, hergestellt werden können. Gegebenenfalls bei der Herstellung dieser Compounds anfallende Feinanteile von Partikelgrößen kleiner 0,2 mm werden dabei vorzugsweise vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten entfernt. Ausdrücklich nicht in die Bilanz der Partikelgrößenverteilung der restlichen Bestandteile gehen Oberflächenbehandlungsmittel wie Puderungsmittel ein, die bekanntermaßen sehr feinteilig sind und gerade nicht in grobkörniger Form eingesetzt werden. Sowohl Sprengmittelgranulate als auch restliche Bestandteile können mit diesen festen, feinteiligen Oberflächenbehandlungsmitteln nachbehandelt sein.

Als restliche Bestandteile kommen alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, Vorbehandlungsmitteln, Bleichmitteln und Wasserenthärtern in Betracht. In erster Linie zählen hierzu anionische, nichtionische, kationische, amphotere und zwitterionische Tenside, anorganische und organische, wasserlösliche oder wasserunlösliche Buildersubstanzen und Cobuilder, Bleichmittel, insbesondere Peroxybleichmittel, aber auch Aktivchlorverbindungen, welche vorteilhafterweise umhüllt sind, Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, Enzyme und Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Substanzen, welche das Wiederanschmutzen von Textilien verhindern, sogenannte soil repellents, sowie übliche anorganische Salze wie Sulfate und organische Salze wie Phosphonate, optische Aufheller und Farb- und Duftstoffe. In maschinellen Geschirrspülmitteln ist zusätzlich der Einsatz von herkömmlichen Silberschutzmitteln empfehlenswert.

Zu den bevorzugten anionischen Tensiden zählen sowohl solche auf petrochemischer Basis wie Alkylbenzolsulfonate und Alkansulfonate und Alkyl(ether)sulfate mit ungeraden Kettenlängen als auch solche auf nativer Basis, beispielsweise Fettalkylsulfate oder Fettalkyl(ether)sulfate, Seifen, Sulfosuccinate etc. Besonders bevorzugt sind - gegebenenfalls in Kombination mit geringen Mengen an Seife - Alkylbenzolsulfonate und/oder verschiedene Kettenschnitte von Alkylsulfaten bzw. Alkylethersulfaten. Während bei Alkylbenzolsulfonaten C11-C13-Alkylbenzolsulfonat und C12-Alkylbenzolsulfonat bevorzugt sind, umfassen bei den Alkyl(ether)sulfaten bevorzugte Kettenschnitte C12 bis C16, C12 bis C14, C14 bis C16, C16 bis C18 oder C11 bis C15 bzw. C13 bis C15.

Zu den bevorzugten nichtionischen Tensiden zählen insbesondere die mit durchschnittlich 1 bis 7 Mol EO pro Mol Alkohol ethoxylierten C12-C18-Fettalkohole und die entsprechenden C11-C17-Alkohole, insbesondere C13-C15-Alkohole, aber auch die aus dem Wasch- oder Reinigungsmittelbereich bekannten höher ethoxylierten Alkohole der angegebenen Kettenlänge, Aminoxide, Alkylpolyglykoside, Polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäuremethylesterethoxylate und Gemini-Tenside.

Als bevorzugt eingesetzte anorganische Builder kommen insbesondere herkömmliche Phosphate, mit Bevorzugung des Tripolyphosphats, Zeolithe, wobei besonders Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und beliebige Mischungen aus diesen eine Rolle spielen, aber auch Carbonate, Hydrogencarbonate sowie kristalline und amorphe Silikate mit Sekundärwaschvermögen in Betracht. Zu den üblichen Cobuildern zählen vor allem (co-)polymere Salze von (Poly-) Carbonsäuren, beispielsweise Copolymere der Acrylsäure und der Maleinsäure, aber auch Polycarbonsäuren und deren Salze wie Citronensäure, Weinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Polyasparaginsäure etc. Der Fachmann kennt die einsetzbaren organischen Cobuilder aus unzähligen Veröffentlichungen auf dem Wasch- und Reinigungsmittelgebiet.

Als Bleichmittel werden vor allem die zur Zeit gängigen Peroxybleichmittel wie Perborat und Percarbonat, vor allem auch in Kombination mit den gängigen Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren, insbesondere auf dem Gebiet der Geschirrspülmittel aber auch die bereits weiter oben genannten Aktivchlorverbindungen eingesetzt.

Bei den Enzymen sind nicht nur Proteasen sondern auch Lipasen, Amylasen, Cellulasen und Peroxidasen sowie beliebige Kombinationen dieser Enzyme von besonderem Interesse.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Aniontensid-haltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Aniontenside - beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Seife oder aber Alkylsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester - und/oder Aniontenside in Kombination mit Niotensiden, beispielsweise Alkylsulfate verschiedener Kettenlänge, gegebenenfalls auch mehrere Typen von Alkylsulfaten mit verschiedenen Kettenschnitten in Kombination mit ethoxylierten Alkoholen und/oder anderen obengenannten nichtionischen Tensiden enthalten. Beispielsweise können auch anionische und nichtionische Tenside überwiegend in zwei verschiedenen Compounds untergebracht sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 100 Gew.-% der restlichen Bestandteile vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten nachbehandelt, d.h. unter granulierenden Bedingungen besprüht oder abgepudert, wobei die wasserfreie Nachbehandlung besonders bevorzugt ist. Als bevorzugte flüssige Bestandteile können nichtionische Tenside und/oder Polyethylenglykole genannt werden. Besonders bevorzugt ist aber auch die Nachbehandlung der restlichen Bestandteile mit einer wasserfreien Schmelze von bei Raumtemperatur festen nichtionischen Verbindungen, insbesondere mit Polyethylenglykolen mit relativen Molekülmassen oberhalb von 2000, vor allem zwischen 4000 und 12000. Als Puderungsmittel kommen wie auch bei den Sprengmittelgranulaten vor allem feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, Sulfate, Calciumstearate, Phosphate und/oder Acetate in Betracht. Hierbei ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung darauf zu achten, daß Staubanteile und Partikel kleiner 0,2 mm vor dem Vermischen mit den Sprengmittelgranulaten möglichst vollständig abgetrennt werden. Die Anmelderin geht davon aus, daß diese an sich bekannte Maßnahme der Oberflächenbehandlung an Anlösen der Partikel in dem Formkörper vor dessen eigentlichen Zerfall verzögert und aus diesem Grund bei der Herstellung von Formkörpern in Kombination mit den Sprengmittelgranulaten einer ganz bestimmten Partikelgrößenverteilung zu den besonders hervorragenden Zerfalleigenschaften der Formkörper in der wäßrigen Flotte beiträgt.

Ebenso kann sich die Erfindung zunutze machen, daß auch Acidifizierungsmittel wie Citronensäure, Weinsäure oder Bernsteinsäure, aber auch saure Salze anorganischer Säuren („Hydrogensalze"), beispielsweise Bisulfate, vor allem in Kombination mit carbonathaltigen Systemen zu der Verbesserung der Zerfalleigenschaften der Formkörper beitragen kann. Im Rahmen dieser Erfindung ist dann aber vorgesehen, daß auch diese Acidifizierungsmittel in grobkörniger, insbesondere granularer Form, welche möglichst keine Staubanteile aufweisen und in der Partikelgrößenverteilung derjenigen der Sprengmittelgranulate angepaßt sind, vorliegen. Die granularen Acidifizierungsmittel können beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% in den Formkörpern enthalten sein.

Wie bereits mehrfach oben erwähnt, weisen die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere die bisher schlecht zerfallenden und schlecht löslichen Waschmittelformkörper und Bleichmittelformkörper hervorragende Zerfalleigenschaften auf. Dies kann beispielsweise unter kritischen Bedingungen in einer üblichen Haushaltswaschmaschine (Einsatz direkt in der Waschflotte mittels herkömmlicher Dosiervorrichtung, Feinwaschprogramm oder Buntwäsche, Waschtemperatur maximal 40 °C) oder in einem Becherglas bei einer Wassertemperatur von 25 °C getestet werden. Die Durchführung der entsprechenden Tests wird im

Beispielteil beschrieben. Unter diesen Bedingungen zerfallen die erfindungsgemäßen Formkörper nicht nur innerhalb von 10 Minuten vollständig; die bevorzugten Ausführungsformen weisen Zerfallzeiten im Becherglastest von weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten auf. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen weisen sogar Zerfallzeiten von weniger als 1 Minute auf. Zerfallzeiten von weniger als 3 Minuten im Becherglastest reichen aus, um die Waschmittelformkörper oder die Waschadditivformkörper über die Einspülkammer herkömmlicher Haushaltswaschmaschinen in die Waschflotte einspülen zu lassen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird deshalb ein Waschverfahren beansprucht, wobei der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird. Die Lösezeiten der Formkörper in der Waschmaschine betragen vorzugsweise weniger als 8 Minuten und insbesondere weniger als 5 Minuten.

Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen der Sprengmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren (beispielsweise wie in der herkömmlichen Patentliteratur zu Tablettierungen, vor allem auf dem Wasch- oder Reinigungsmittelgebiet, insbesondere wie in den obengenannten Patentanmeldungen und dem Artikel „Tablettierung: Stand der Technik", SÖFW-Journal, 122. Jahrgang, S. 1016-1021 (1996) beschrieben) zurückgegriffen werden kann.

Beispiele

Ein granulares Waschmittelprodukt mit einer Partikelgrößenverteilung, welche zu mehr als 90 Gew.-% aus Partikeln mit einer Größe zwischen 0,2 und 2 mm bestand und außerdem staubfrei war, sowie bestehend aus 12,9 Gew.-Teilen Alkylbenzlsulfonat, 7,4 Gew.-Teilen C_{13}-C_{15}-Alkohol mit durchschnittlich 5 EO, 0,8 Gew.-Teilen Seife, 10,5 Gew.-Teilen Natriumcarbonat, 21 Gew.-Teilen Zeolith A, 1,8 Gew.-Teilen Natriumsilikat (1:3,0), 3 Gew.-Teilen eines in Waschmitteln überlicherweise eingesetzten Copolymers als Cobuilder, 0,5 Gew.-Teilen Phosphonat, 16 Gew.-Teilen Perboratmonohydrat, 2,5 Gew.-Teilen Enzymgranulat, 7 Gew.-Teilen granularem Bleichaktivator (Tetraacetylethylendiamin), 3 Gew.-Teilen Schauminhibitorgranulat auf Silikonölbasis und 8 Gew.-Teilen Wasser wurde erfindungsgemäß mit 4 Gew.-Teilen eins Sprengmittelgranulats (Arbocel®-TF-30-HG, Fa. Rettenmeier), welches ebenfalls keine Staubanteile aufwies und zu mehr als 90 Gew.-% aus Partikeln einer Größe zwischen 0,2 und 2 mm bestand, vermischt und anschließend zu einer Tablette T1 verpreßt. Als Pressentyp wurde Korsch EK4 verwendet; die erhaltene Tablette wies einen Durchmesser von 44 mm, eine Höhe von 20 mm und ein Gewicht von 40 g pro Stück auf.

Zum Vergleich wurde eine Tablette V1 gleicher Größe mit gleichem Gewicht hergestellt, die statt des obengenannten Sprengmittelgranulats 4 Gew.-Teile mikrokristalliner Cellulose (Avicel®-PH-102, Firma FMC, mittlere Teilchengröße 100 µm) enthielt.

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser (Düsseldorfer Stadtwasser, 16 °dH) gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall ohne mechanische Einwirkung gemessen.

Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 1:

Tabelle 1: Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	**T1**	**V1**
Tablettenhärte	45 N	44 N
Tablettenzerfall	< 30 sec	> 60 sec

Patentansprüche

1. Wasch- oder reinigungsaktiver Formkörper, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Sprengmittel in granularer und gegebenenfalls in cogranulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und insgesamt weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind und mindestens 50 Gew.-% der restlichen Bestandteile der Formkörper eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß das Sprengmittelgranulat das oder die Sprengmittel in Mengen von 25 bis 100 Gew.-% enthält.

3. Mittel, insbesondere Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,2 mm und maximal 3 mm aufweisen.

4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Sprengmittelgranulate mit einer Partikelgröße kleiner 0,2 mm auf 0 bis 5 Gew.-% minimiert ist, wobei es bevorzugt ist, daß mindestens 90 Gew.-% der Sprengmittelgranulate eine Partikelgröße von mindestens 0,3 mm und maximal 1,6 mm aufweisen.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat das oder die Sprengmittel in Mengen von 50 bis 100 Gew.-%, insbesondere von mindestens 70 Gew.-% enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprengmittelgranulat in cogranulierter Form vorliegt und der Gehalt des oder der Sprengmittel in dem Sprengmittelgranulat mehr als 20 Gew.-% und weniger als 70 Gew.-% beträgt.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Sprengmittelgranulate in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-% enthält, wobei Mengen bis 10 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 70 Gew.-% der restlichen Bestandteile der Formkörper eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Zerfallszeiten im Becherglastest (Wassertemperatur 25 °C) vor weniger als 3 Minuten, insbesondere von weniger als 2 Minuten aufweist und Lösezeiten in der Waschmaschine von weniger als 8 Minuten, insbesondere von weniger als 5 Minuten aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung eines wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpers, enthaltend mindestens ein Sprengmittel, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, wobei dieses Sprengmittel in granularer oder in cogranulierter Form in dem Formkörper vorliegt, das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung (Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0.2 mm sind und mindestens 50 Gew.-% der restlichen Bestandteile der Formkörper eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst das trockene Vermischen der Sprengmittelgranulate mit den restlichen Bestandteilen und anschließend das Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 70 Gew.-% der restlichen Bestandteile der Formkörper eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 3 mm aufweisen.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die restlichen Bestandteile in granularer Form vorliegen und/oder in einem Compound oder mehreren Compounds zusammengefaßt werden.

13. Verwendung eines Sprengmittels, das in der Lage ist, die Porosität bzw. die Kapillarität von Formkörpern, insbesondere von Tabletten, zu erhöhen und ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasser besitzt, in granularer oder in cogranulierter Form in wasch- oder reinigungsaktiven Formkörpern, wobei das Sprengmittelgranulat das Sprengmittel oder die Sprengmittel zu mindestens 20 Gew.-% enthält und die Partikelgrößenverteilung

(Siebanalyse) derart gestaltet ist, daß maximal 1 Gew.-% an Staubanteilen vorliegen und weniger als 10 Gew.-% der Sprengmittelgranulate kleiner als 0,2 mm sind.

14. Verwendung eines Waschmittelformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Haushaltswaschmaschinen.

15. Waschverfahren unter Verwendung eines Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper über die Einspülvorrichtung der Haushaltswaschmaschine in die Waschflotte eingebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ational Application No
PCT/EP 98/01203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D17/00 C11D3/22 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 711 828 A (UNILEVER) 15 May 1996 see page 2, line 50-53 see page 3, line 41-42 ---	1
A	EP 0 522 766 A (UNILEVER) 13 January 1993 see page 3, line 10-13 see page 3, last paragraph - page 4, paragraph 1; claims 1-5 ---	1
A	DATABASE WPI Week 9107 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-047381 XP002071674 & JP 02 311 600 A (LION) , 27 December 1990 see abstract --- -/--	1

[X] Further documents are listed in the continuation of box C

[X] Patent family members are listed in annex

Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 July 1998	24/07/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int .tional Application No
PCT/EP 98/01203

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 075 818 A (BASF) 6 April 1983 see claims 1.4 ---	1,10
A	DATABASE WPI Week 8711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-076565 XP002071675 & JP 62 030 198 A (LION) , 9 February 1987 see abstract -----	1,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ...tionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01203

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 075 818 A (BASF) 6.April 1983 siehe Ansprüche 1,4	1,10
A	DATABASE WPI Week 8711 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-076565 XP002071675 & JP 62 030 198 A (LION) , 9.Februar 1987 siehe Zusammenfassung	1,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 711828	A	15-05-1996	US	5658874 A	19-08-1997
EP 522766	A	13-01-1993	AU	685384 B	22-01-1998
			AU	1937592 A	07-01-1993
			CA	2072766 A	02-01-1993
			DE	69220147 D	10-07-1997
			DE	69220147 T	18-09-1997
			ES	2103891 T	01-10-1997
			JP	5186800 A	27-07-1993
			KR	9513227 B	26-10-1995
			US	5407594 A	18-04-1995
			ZA	9204891 A	03-01-1994
EP 75818	A	06-04-1983	DE	3138551 A	11-08-1983
			DE	3208216 A	08-09-1983
			CA	1217301 A	03-02-1987
			JP	1605604 C	31-05-1991
			JP	2029719 B	02-07-1990
			JP	58067798 A	22-04-1983
			US	4695397 A	22-09-1987

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ional Application No
PCT/EP 98/01203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 711828 A	15-05-1996	US 5658874 A	19-08-1997
EP 522766 A	13-01-1993	AU 685384 B	22-01-1998
		AU 1937592 A	07-01-1993
		CA 2072766 A	02-01-1993
		DE 69220147 D	10-07-1997
		DE 69220147 T	18-09-1997
		ES 2103891 T	01-10-1997
		JP 5186800 A	27-07-1993
		KR 9513227 B	26-10-1995
		US 5407594 A	18-04-1995
		ZA 9204891 A	03-01-1994
EP 75818 A	06-04-1983	DE 3138551 A	11-08-1983
		DE 3208216 A	08-09-1983
		CA 1217301 A	03-02-1987
		JP 1605604 C	31-05-1991
		JP 2029719 B	02-07-1990
		JP 58067798 A	22-04-1983
		US 4695397 A	22-09-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01203

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00 C11D3/22 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 711 828 A (UNILEVER) 15.Mai 1996 siehe Seite 2, Zeile 50-53 siehe Seite 3, Zeile 41-42 ---	1
A	EP 0 522 766 A (UNILEVER) 13.Januar 1993 siehe Seite 3, Zeile 10-13 siehe Seite 3, letzter Absatz - Seite 4, Absatz 1; Ansprüche 1-5 ---	1
A	DATABASE WPI Week 9107 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-047381 XP002071674 & JP 02 311 600 A (LION), 27.Dezember 1990 siehe Zusammenfassung --- -/--	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15.Juli 1998	24/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)